

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055064 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 4/642, 210/18, 210/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013423

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 59 243.8 17. Dezember 2002 (17.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖHLER, Katrin [DE/DE]; Düstere-Eichen-Weg 47B, 37073 Göttingen (DE). KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg 52, 25421 Pinneberg (DE). EISENHARDT, Andrea [DE/DE]; Max-Tau-Strasse 30, 22529 Hamburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COPOLYMERS AND TERPOLYMERS FROM OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CO- UND TERPOLYMEREN AUS OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing copolymers and terpolymers from olefins with improved properties. The invention particularly relates to the production of ethylene/propene copolymers (EPR), ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM) and of additional copolymers of ethylene/propene, 1-olefins and of dienes with improved elastomeric properties due to their structural composition. The invention concerns, in particular, a method for producing EPR and EPDM rubbers by polymerizing ethylene, propene and, optionally, ethylidene norbornene in the form of diene at temperatures ranging from -20 to 150 °C by means of a titanium-containing mixed catalyst and donor-stabilized aluminum compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Ethylen/Propen-Copolymere (EPR), Ethylen/Propen/Dien-Terpolymere (EPDM) sowie weiterer Copolymeren von Ethylen/Propen, 1-Olefinen und Dienen mit durch ihren strukturellen Aufbau hervorgerufenen verbesserten elastomeren Eigenschaften. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von EPR und EPDM-Kautschuken durch Polymerisation von Ethylen und Propen, gegebenenfalls Ethylidennorbornen als Dien bei Temperaturen zwischen -20 bis 150 °C mittels eines titanhaltigen Mischkatalysators und donorstabilisierten Aluminiumverbindungen.

WO 2004/055064 A2

Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren aus Olefinen mit verbesserten Eigenschaften. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Ethylen/Propen-Copolymere (EPR), Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer (EPDM) sowie weiterer Copolymeren von Ethylen/Propen, 1-Olefinen und Dienen mit durch ihren strukturellen Aufbau hervorgerufenen verbesserten elastomeren Eigenschaften. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von EPR und EPDM-Kautschuken durch Polymerisation von Ethylen und Propen, gegebenenfalls Ethyldennorbornen als Dien bei Temperaturen zwischen –20 bis 150 °C mittels eines titanhaltigen Mischkatalysators und donorstabilisierten Aluminiumverbindungen.

Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

Für die Herstellung von EPR und EPDM werden bisher entweder Träger-Katalysatoren auf der Basis von Titanverbindungen oder lösliche Systeme auf der Basis von Vanadium- oder Metallocen-Katalysatoren eingesetzt (Seppälä et al. [EU1994], Eur. Polym. J. 30,1111). Die so erzeugten Kautschuke finden Anwendung z.B. in Reifen, Schläuchen, Dachfolien, Kabelummantelungen, Dichtungen, und werden dazu mit Füllstoffen, Stabilisatoren, Antioxidanzien, Ölen, Gleitmitteln, Vulkanisationshilfsmitteln oder Schwefel versehen. Die Trägerkatalysatoren werden entweder durch Vermischen von Magnesiumhalogenid, einem oder mehreren Elektronendonatoren (interner oder externer) und Titantrichlorid oder aus feinkristallinem Titantrichlorid hergestellt, wobei als Aktivator Aluminiumalkyle dienen. Solche Katalysatoren sind beispielsweise von Govoni und Galli (1997) , US Pat. 5698642 und von Kashiwa et al. (2984), Polym. Bull. 12, 362 beschrieben. Ein Nachteil dieser Katalysatoren liegt darin, dass kristalline Ethylensequenzen gebildet werden können, die die Elastizität des Materials herabsetzen (Kakugo et al. (1989) Makromol. Ch. 190, 849). Ferner lässt sich der für EPDM-Elastomere notwendige Dienanteil nur schwer und mit erheblichen Kosten einbauen. Daher werden im Verfahren zur Herstellung dieser Po-

lymere als Katalysatorsysteme technisch lösliche Vanadium-Komplexe bevorzugt. Dieses ist jedoch sehr aufwendig, da im Anschluss an die Polymerisation Lösungsmittel und toxische Katalysatorreste entfernt werden müssen. Ferner werden bei der Aufarbeitung für die weitere Verarbeitung keine gut geeigneten Teilchenmorphologien erhalten. Da-
5 her werden neuerdings auch Synthesen in der Gasphase durchgeführt, wie sie im US Patent 4,508,842 beschrieben sind. Die dafür eingesetzten Katalysatoren sind jedoch noch nicht befriedigend temperaturstabil. Bei der wünschenswerten höheren Polymerisationstemperatur von 50
10 bis 95 °C ist die Lebenszeit der Katalysatorsysteme kurz, wodurch die Produktivität absinkt. Gleichzeitig werden im Falle der EPDM- Elastomere die Diene nicht gleichmäßig über die Polymerkette verteilt eingebaut, sondern konzentrieren sich auf kurze Polymerketten oder in
15 den Enden. Der in diesem US-Patent beschriebene Katalysator wird durch Reaktion von Vanadiumtrichlorid, einem Elektronendonator, Hilfsmitteln und Siliziumdioxid-Trägern erhalten. Die Teilchenmorphologie ist zwar besser als bei den Titan-Systemen; dafür liegen auch hier Blöcke von isotaktisch verknüpften Propeneinheiten vor. Dies führt zu
20 einer unerwünschten Hochtemperatur-Kristallinität.

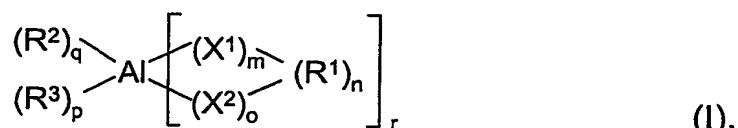
Aufgabenstellung und Gegenstand der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Ver-
fahren zur Herstellung von Co- und Terpolymeren zur Verfügung zu
25 stellen, durch das die gewünschten Polymere erhalten werden, die je-
doch die aufgezählten Nachteile nicht aufweisen. Eine weitere Aufgabe
besteht darin, in diesem Verfahren einsetzbare Katalysatorsysteme zur
Verfügung zu stellen, die eine hohe Temperaturstabilität verbunden mit
30 einer hohen Aktivität in der Co- und Terpolymerisation von Olefinen be-
sitzen, in einfacher und preiswerter Weise herstellbar sind und Co- und
Terpolymere mit technisch interessanten Eigenschaften liefern. Die er-
findungsgemäßen Katalysatorsysteme sollen dabei in großtechnischen
Anlagen unter einfachen Bedingungen einsetzbar sein.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren wie es durch die Ansprüche 1 bis 14 charakterisiert ist sowie durch Co- und Terpolymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

5 Beschreibung der Erfindung

Durch Versuche wurde nun gefunden, dass sich die aufgezeigten Nachteile überwinden lassen, wenn Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



15 worin

X¹ NR, PR, O oder S, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

20 χ^2 NRR', PRR', OR, SR, komplex-gebunden an Aluminium

25 R¹ lineares oder verzweigtes Alkylen, Cycloalkyliden, Alkenylen, Arylen, Silylen, die Heteroatome wie N, P, O, S, F oder X¹ oder X² enthalten können, gegebenenfalls komplex-gebunden an Aluminium

R^2, R^3 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Silyl, H, F, Cl, Br, I oder X^2 , die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

R, R' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Silyl oder H, die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

35 m 0.1

n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; wenn n > 1 kann R¹ unabhängig voneinander unterschiedliche Bedeutungen annehmen

5 o 0, 1

p, q 0, 1, 2

r 3 - p - q

10 bedeuten, als Komponenten in Koordinationskatalysatoren zur Co- und Terpolymerisation von Olefinen in einem angepassten Verfahren eingesetzt werden.

15 Der Koordinations-Katalysator selbst besteht aus

15 (A) einer intramolekular Lewis-Basen stabilisierten Aluminiumorganyl-Verbindung der allgemeinen Formel (I),

20 (B) einem Titan- oder Vanadium-haltigen Mischkatalysator

20 (C) gegebenenfalls auch aus einem Träger auf der Basis von MgCl₂, SiO₂ oder SiO₂ in Kombination mit MgCl₂.

25 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) haben im Koordinationskatalysator-System die Funktion des Cokatalysators, d.h. sie überführen den Katalysator in die katalytisch aktive Spezies und haben somit einen großen Einfluss auf die Aktivität und Produktivität des Katalysatorsystems.

30 Durch die intramolekular vorhandene Donorgruppe in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können diese Verbindungen neben den cokatalytischen Eigenschaften auch stereoselektivitätsvermittelnde Eigenschaften aufweisen.

35 In früheren Patenten wurde über den Einsatz Donoratom-stabilisierter Aluminiumorganyl-Verbindungen in der Homopolymerisation von Ethy-

len (EP0919557, EP1132409, DE10128299) und Propylen (DE10149785) berichtet. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich diese Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Cokatalysatoren in Co- und Terpolymerisationen als besonders geeignet erweisen, da sie im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten Triethylaluminium höheren Aktivitäten und einen höheren Comonomer-Einbau im Co- und Terpolymer aufweisen. Vorteilhafterweise können die gewünschten Polymere hergestellt werden unter Einsatz wesentlich geringerer Mengen des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems als bei Verwendung üblicher Katalysatorsysteme. Auch können die teuren Comonomere in kleinerem Überschuß zugesetzt werden. Auch können durch die Verwendung dieser Cokatalysatoren in Polymerisationsreaktionen im Vergleich zum Stand der Technik völlig neue Co- und Terpolymerfraktionen hergestellt werden können. Die Eigenschaften der erhaltenen Co- und Terpolymere liegen dabei in industriell interessanten Bereichen.

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden zur Herstellung von metallorganischen Verbindungen herstellen. Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind beispielsweise in G. Bähr, P. Burba, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970), Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 2081, DE10128299 oder in DE10149785 beschrieben. Die genannten Dokumente zählen damit zur Offenbarung der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind gegenüber Sauerstoff, insbesondere des Sauerstoffs der Luft, und gegenüber dem Einfluss von Feuchtigkeit recht stabil. Sie besitzen eine ausgesprochen hohe Temperaturstabilität. Dieses trifft auch auf die mit Hilfe dieser Verbindungen hergestellten Koordinations-Katalysatoren zu. Weiterhin weisen entsprechende Koordinations-Katalysatorsysteme unter den Reaktionsbedingungen eine besonders hohe Beständigkeit auf. Sie neigen wesentlich weniger zur Deaktivierung gegenüber Verbindungen mit freien Elektronenpaaren, insbesondere solchen Verbindungen, die Heteroatome wie Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor enthalten.

5 Auch weisen sie eine höhere Toleranz gegenüber mehrfach ungesättigte Verbindungen / Comonomeren wie zum Beispiel Diene auf. Ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Co- und Terpolymerisationsreaktionen von Olefinen auf.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

10 15 In der allgemeinen Formel (I) sind unter linearem oder verzweigtem Alkyl lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 20 C-Atomen zu verstehen. Solche sind z. B. Methyl-, Ethyl-, i- und n-Propyl-Gruppen und als weitere Gruppen sind darunter jeweils die verzweigten und unverzweigten Isomeren des Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- usw. bis C₂₀ zu verstehen.

15 Unter Cycloalkylgruppen sind beispielsweise Cyclopentyl-, Cylohexyl- oder Cycloheptyl- Gruppen zu verstehen.

20 25 Alkenylgruppen wiederum sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie z. B. Vinyl-, Allyl- oder die isomeren Butenyl-Gruppen. Hierunter sind aber nicht nur die einfach ungesättigten sondern auch mehrfach ungesättigte Gruppen zu verstehen wie z. B. Pentadienyl.

30 35 Arylgruppen können beispielsweise Phenyl- oder Naphthyl-, Indenyl-, und andere kondensierte aromatische Gruppen sein.

Alkinylgruppen sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie Ethinyl, Propinyl, Butinyl usw. bis C₁₀ oder die entsprechenden isomeren Vertreter.

Silylgruppen können beispielsweise (CH₃)₃Si, (C₂H₅)₃Si, (C₃H₇)₃Si oder (C₆H₅)₃Si sein.

35 Weiter sind in der allgemeinen Formel (I) unter linearem oder verzweigtem Alkylen lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 20

C-Atomen zu verstehen. Solche sind z. B. Methylen-, Ethylen-Gruppen und als weitere Gruppen jeweils die verzweigten und unverzweigten Isomeren des Propylen-, Butylen-, Pentylen-, Hexylen- Heptylen-, Octylen- usw. bis C₂₀ zu verstehen.

5

Unter Cycloalkylidengruppen sind beispielsweise Cyclopentyliden-, Cyclohexyliden- oder Cycloheptyliden-Gruppen zu verstehen.

10 Alkenylengruppen wiederum sind lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 2 bis 10 C-Atomen wie z. B. Vinylen-, Allylen- oder die isomeren Butenylen-Gruppen. Hierunter sind aber nicht nur die einfach ungesättigten sondern auch mehrfach ungesättigte Gruppen zu verstehen wie z. B. Pentadienylen.

15 Arylengruppen können beispielsweise Phenylen- oder Naphthylen-, Indenylen-, und andere kondensierte aromatische Gruppen sein.

20 Silylengruppen können beispielsweise (CH₃)₂Si, (C₂H₅)₂Si, (C₃H₇)₂Si oder (C₆H₅)₂Si sein.

20

Insbesondere erfolgt die Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe durch Verwendung von Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) als Cokatalysatoren, worin

25 X¹ entfällt,

X² für NRR' oder OR steht, komplex-gebunden an Aluminium,

30 R¹ für lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen, C₂-C₁₀-Alkenylen, C₆-C₁₀-Arylen oder Silylen steht,

R², R³ für lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl steht,

35 R, R' für lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder Silyl steht,

5 m 0,

10 n 2, 3, 4, 5, 6, 7,

15 o 1

p, q 1 und

20 r 1 ist.

10 Aus dieser Gruppe von Verbindungen haben sich wiederum Verbindungen, der allgemeinen Formel (I), worin

15 R¹ für lineares oder verzweigtes C₃-C₅-Alkylen, C₃-C₅-Alkenylen oder C₆-C₁₀-Arylen steht,

20 R², R³ für lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht und

25 n 1, 2, 3, 4 ist,

20 als besonders geeignet für die Verwendung als Katalysatorkomponente in Co- und Terpolymerisationen von Olefinen erwiesen.

25 Insbesondere erfolgt daher die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe durch entsprechende Katalysatorsysteme, welche eine Aluminiumorganyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt aus der Gruppe

30 [3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium

35 [4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium

[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium
[4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium
[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,
5 [2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,
10 [2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,
15 [2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
20 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,
25 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,
30 [3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,
35 [2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
5 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,
10 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
enthalten.

15 Durch Versuche wurde gefunden, daß sich insbesondere
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und
20 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Komponenten in diesen Koordinationskatalysatoren zur Copolymeri-
sation von Olefinen eignen.

25 Dabei wurde durch die Versuche gefunden, dass sich insbesondere
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Cokatalysatoren für die Copolymerisation von Ethen mit Propen und
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium
zur Copolymerisation von Ethen mit Hexen eignen.

30 Weiterhin wurde durch Versuche gefunden, dass sich insbesondere
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Komponente in Koordinationskatalysatoren zur Terpolymerisation
von Ethylen, Propylen und Ethyldennorbornen eignet.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung
eines solchen Katalysatorsystems in Polymerisationsreaktionen von

5 Olefine. Geeignete olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Ethylen, C₃- bis C₁₂-Alk-1-ene wie Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, ferner Styrol, α -Methylstyrol, Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen oder aber Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen oder Norbornadien. Vor-zugsweise verwendet man Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen, Butadien oder Ethylidennorbornen.

10 10 Wie oben schon gesagt, handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) um sehr stabile Verbindungen, mit deren Hilfe vorteilhafter Weise ebenfalls sehr stabile Koordinations-Katalysatorsysteme erhalten werden, wodurch deren Herstellung, Lage-rung und Gebrauch sich wesentlich unproblematischer gestaltet als bei bislang bekannten Systemen. Insbesondere kann auf den aufwendigen vollständigen Ausschluss von Sauerstoff, Luft und Feuchtigkeit in den bei den Co- und Terpolymerisationen eingesetzten Lösungsmitteln, Mo-nomeren und Schutzgasen verzichtet werden.

15 20 Die Herstellung und Anwendung der Katalysatoren erfolgt in an sich be-kannter Weise wie sie für das jeweilige System und den jeweiligen Ein-satz üblich ist. Hierzu wird der Katalysator, je nach Verfahren geträgert oder ungeträgert, in einem Lösungsmittel, z. B in einem Kohlenwasser-stoff wie Pentan, Hexan, Heptan, Oktan oder Toluol, gelöst bzw. sus-pendiert. Die Steuerung der Reaktion sowie die Gewinnung und Aufar-beitung der Reaktionsprodukte erfolgt ebenfalls in völlig analoger Wei-se.

25 30 Wie bereits erwähnt, sind aufgrund der erhöhten Stabilität der Donor-stabilisierten Aluminiumorganylverbindungen und der erheblich verrin-gerten Empfindlichkeit der erhaltenen Katalysatorverbindungen alle Verfahrensschritte wesentlich problemloser und unter wesentlich weni-geren strikten Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen durchführbar. Dieses ermöglicht es daher, die genannten Polymerisationsreaktionen unter wesentlich preiswerteren Bedingungen herzustellen.

35

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mit vorteilhaften Eigenschaften wie zum Beispiel höhere Aktivitäten und Produktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik werden gemäß der vorliegenden Erfindung durch Co- bzw. Terpolymerisation von Olefinen 5 neue Polymere mit neuen oder auch erheblich verbesserten Eigenschaften zur Verfügung gestellt. Je nach Anwendungsbedürfnissen können Co-Katalysatoren ausgewählt werden, die für die jeweilige Polymerisation maßgeschneidert sind

10 In der Copolymerisation von Ethen und Propen werden bei Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bereits bei 30°C schon bis zu 6-fach höhere Aktivitäten und bis zu 20% höhere Einbauraten an Propen im Ethylen/Propen/Copolymer im Vergleich zum Stand der Technik mit AlEt₃ gefunden. Die höchste, mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreichte Einbaurate an Propen im 15 Ethylen/Propen/Copolymer liegt bei 50%, die mit AlEt₃ bei 37 %. Die erreichten Molmassen der Copolymeren liegen im Bereich von 110.000 bis 1.200.000 g/mol. Im Vergleich dazu wurden mit AlEt₃ als Cokatalysator Molmassen zwischen 50.000 und 1.100.000 g/mol gefunden.

20 Unter Variation des molaren Verhältnisses der Monomere und der Verfahrensbedingungen ist es auch möglich, solche Copolymeren mit niedrigeren oder höheren Einbauraten zu erhalten und damit Polymere herzustellen mit Eigenschaften, die einen weiteren Bereich der Eigenschaften abdecken. Unter geeigneten Bedingungen ist es möglich, 25 Ethylen/Propen-Copolymeren mit Molmassen im Bereich von 50 000 bis 1 500 000 g/mol herzustellen, worin das molare Ethylen/Propen-Verhältnis im Bereich von 1 : 99 bis 99 : 1 liegt.

30 In der Terpolymerisation von Ethen, Propen und Ethyldennorbornen haben sich in durchgeführten Versuchen bei Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis zu 2-fach höhere Aktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik mit AlEt₃ ergeben. Bei einem Ansatz von Ethylen/Propylen/Ethyldennorbornen im Verhältnis von 30/60/10 wurde ein Terpolymer mit der technisch interessanten Zusammensetzung von x_{Ethylen}:0.75, x_{Propylen}:0.2, x_{Ethyldennorbornen}:0.05 mol-% gefunden, 35 welches eine Molmasse von 100.000 g/mol und einen Glasübergangs-

5 punkt von $T_g = -53^{\circ}\text{C}$ aufweist, und bestens den industriellen Anforde-
rungen entspricht. Dieses Terpolymer konnte bisher nach dem Stand
der Technik mit (AlEt_3) als Cokatalysator nicht hergestellt werden. Die
Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weisen im Vergleich zu AlEt_3
10 eine große Toleranz gegenüber Dienen auf. Allein das Vorhandensein
von Ethyliidennorbornen (ENB) in der Olefinmonomer-Ausgangslösung
(Ethylen, Propylen, ENB) führt bei Verwendung von AlEt_3 nicht nur zum
Aktivitätseinbruch und Nichteinbau von ENB, sondern auch dazu, dass
Propen nahezu nicht in die Polymerkette eingebaut wird, obwohl in der
15 Ethen-Propen-Copolymerisation durchaus Propen in die Polymerkette
eingebaut wird.

15 Durch geeignete Variation der Verfahrensbedingungen ist es möglich
Ethylen/Propen/Ethyliidennorbonen-Terpolymere mit einem Ethy-
len/Propen/Ethyliidennorbonen-Verhältnis im Bereich von
 $x_{\text{Ethylen}}: 0.5 - 0.9$, $x_{\text{Propylen}}: 0.05 - 0.3$, $x_{\text{Ethyliidennorbornen}}: 0.05 - 0.2$ mol, und
einer Molmasse im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol herzustel-
len.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Art des Heteroatoms in
den Lewis-Basen-stabilisierten Aluminiumorganylen die Eigenschaften
der Co- und Terpolymere erheblich beeinflusst werden können.

25 Die Polymerisationsverfahren in Gegenwart der erfindungsgemäßen
Cokatalysatoren zur Herstellung der Copolymeren sind nicht auf eine
festgelegte Methode beschränkt. Vorteilhafterweise können Bedingun-
gen wie bei Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems oder
eines Kaminsky-Katalysatorsystems gewählt werden.

30 Zum Beispiel können Masse- oder Substanzpolymerisationen, worin
Monomere als Lösungsmittel verwendet werden, Lösungspolymerisa-
tionen in einem geeigneten Lösungsmittel, Suspensionspolymerisatio-
nen in einem geeigneten inaktiven Lösungsmittel und Gasphasenpoly-
merisationen unter Einfluss eines geeigneten Drucks vorteilhaft in Ge-
genwart der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel
35 (I) als Komponenten eines Katalysatorsystems durchgeführt werden,

solange die hergestellten Copolymere bzw. Terpolymere die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Die Polymere können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich hergestellt werden. Zwar wird dadurch die Konstitution der Polymere nicht völlig verändert, jedoch ist es notwendig, in jedem Polymerisationsverfahren bestimmte Parameter in geeigneter Weise zu kontrollieren und durch Wahl eines geeigneten erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystems zu optimieren. Auch spielen die Wahl der Konzentrationen der zu polymerisierenden Monomere, die Vermischung durch geeignete Maßnahmen, die eingestellten Reaktionstemperaturen, Trennmethoden und dergleichen eine Rolle und können optimiert werden.

Besonders gute Polymerisationsergebnisse wurden mit den erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystemen in Lösungspolymerisationen erzielt. Dementsprechend werden im folgenden Beispiele für dieses Polymerisationsverfahren gegeben, welches auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist.

Zur Durchführung des Verfahrens können die einzelnen Komponenten (A), (B) und (C) vorab zu einem direkt einsetzbaren Katalysatorsystem konfektioniert werden. Beispielsweise können die Komponenten vorab miteinander in geeigneter Weise vermischt werden und anschließend zur Polymerisation eingesetzt werden. Sie können aber auch erst im Polymerisationsgemisch miteinander vermischt werden. Wenn notwendig, können die Katalysatorkomponenten auf einem Träger auf der Basis von $MgCl_2$, SiO_2 oder SiO_2 in Kombination mit $MgCl_2$ aufgebracht sein. Unter anderem können als Lösungsmittel für die Konfektionierung der Katalysatorkomponenten inerte Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan, Pentan, Hexan, Oktan, Dekan, zyklische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopantan, Cyclohexan, Methylcyclopantan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Ethylenchlorid, Chlorbenzol und Dichlormethan oder deren Gemische verwendet werden. Temperatur, Druck, Gasatmosphäre und Dauer werden während des Herstellungsverfahrens in bekannter Weise gewählt. Es versteht sich von selbst, dass niedrige Temperaturen eine längere Reaktionsdauer erforderlich machen. Jedoch kann eine zu ho-

he Temperatur die erzielbare Aktivität des Katalysatorsystems reduzieren. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des Katalysatorsystems bei einer Temperatur, bei der auch die Polymerisationsreaktion erfolgt.

5 Vorzugsweise erfolgen die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymerisationen bei Temperaturen in einem Bereich von –20 bis 120 °C, bevorzugt in einem Bereich von 0 – 100 °C.

10 Auch bei Verwendung der erfindungsgemäßen Cokatalysatorsysteme für die Lösungspolymerisation ist der Fachmann in der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels an sich nicht eingeschränkt soweit sich die Lösungsmittel in der Polymerisation inert verhalten. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylool oder Ethylbenzol, oder cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan, Methylcyclohexan oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Dichlormethan, oder deren Gemische. Auch ist es möglich, ein Monomer als Lösungsmittel und im Überschuss einzusetzen, so dass es als Lösungsmittel dient, sofern dadurch die Zusammensetzung des gewünschten Copolymers nicht ungünstig beeinflusst wird.

25 Um ein Terpolymer mit den gewünschten Eigenschaften gemäß der vorliegenden Erfindung herzustellen, ist neben der Wahl eines optimal geeigneten Cokatalysatorsystems die Einstellung der Polymerisations-temperatur während der Reaktion sehr wichtig, Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es dem Fachmann möglich, durch verschiedene ihm bekannte Methoden den optimalen Temperaturbereich für die Herstellung eines Co- oder Terpolymers mit den gewünschten Eigenschaften zu bestimmen. Insbesondere ist ihm dieses möglich durch Erstellung einer Parametermatrix, in welcher alle Reaktionsparameter einfließen, mit deren Hilfe ein Versuchsplan abgearbeitet wird.

30 35 Erfindungsgemäß liegen die Polymerisationstemperaturen im allgemeinen in einem Bereich von –20 bis 120 °C, bevorzugt in einem Bereich von 0 – 100 °C. Co- und Terpolymere mit besonders guten Eigen-

schaften werden durch die Lösungspolymerisation insbesondere bei Temperaturen von 20 bis 100°C, erhalten. Ganz besonders gute Ergebnisse werden bei Temperaturen von 30 – 100 °C erzielt.

5 Wenn die Temperatur zu niedrig gehalten wird, sinkt die Katalysatoraktivität, so dass die Polymerisationsreaktion abgebrochen wird. Wenn dagegen die Temperatur zu hoch eingestellt ist, sinkt möglicherweise die Katalysatoraktivität, was eventuell auf eine Zersetzung zurückzuführen ist. Andererseits kann es in diesem Fall auch zu unerwünschten

10 Nebenreaktionen kommen, bzw. ebenfalls zu einem Abbrechen der Polymerisationsreaktion. Dementsprechend ist die Polymerisationstemperatur durch den Fachmann so zu wählen, dass eine hohe Katalysator-aktivität gewährleistet ist, wodurch eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der gesamten Reaktionszeit sichergestellt ist

15 und ein Co- oder Terpolymer erhalten wird mit den gewünschten Eigenschaften, d. h. mit den entsprechenden Comonomer-Einbauraten, einem ausreichend hohen Molekulargewicht bei geringer Kristallinität und mit verbesserten Verarbeitungseigenschaften.

20 Es ist dem Fachmann möglich, den Verlauf der Polymerisationsreaktion durch verschiedene Analysemethoden zu verfolgen. Beispielsweise ist es möglich, durch kontinuierliche Probenahme die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch verschiedenste spektroskopische Methoden zu verfolgen, wie beispielsweise durch IR, NMR, usw. oder direkt die Monomer-Verbrauchsmengen während der Polymerisation zu messen.

25

30 Die Abtrennung des Reaktionsprodukts kann gemäß der vorliegenden Erfindung nach dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Diese Methoden schließen das einfache Abdestillieren des Lösungsmittels ebenso ein wie eine Wasserdampfdestillation zur Lösungsmittelentfernung oder die Zugabe von Methanol zur Ausfällung; aber auch andere Methoden sind geeignet. Das Produkt kann abgetrennt, gesammelt und getrocknet werden.

Es wurde gefunden, dass in Ethylen-Copolymere, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, 30 – 90 Gew.-% Ethylen eingebaut worden sind. Diese Polymere weisen eine Glassübergangstemperatur von weniger als – 30 °C, vorzugsweise niedriger als – 40 °C auf. Die durch die Versuche hergestellten und erfindungsgemäßen Polymere weisen darüber hinaus Dichten von weniger als 0,89 g / cm³ auf. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere auch bei Molekulargewichten M_w höher als 100 000 g/mol bei einer Temperatur von 70°C für die Verarbeitung außerordentlich günstige Viskositäten auf. In jedem Fall liegen sie niedriger als $\eta = 8.0$ dl/g aber höher als $\eta = 1.0$ dl/g.

Wie aus dem vorher Beschriebenen zu entnehmen ist, ist die Kontrolle des Molekulargewichts des hergestellten Polymerprodukts eines der wichtigen Charakteristika. Dieses kann entscheidend durch die Wahl des Katalysatorsystems, durch das eingesetzte molare Verhältnis der eingesetzten Monomere zueinander, die Polymerisationstemperatur, aber auch durch den Druck während der Polymerisationsreaktion stark beeinflusst werden, so dass durch das erfindungsgemäße Verfahren Polymere mit sehr unterschiedlichen mittleren Molekulargewichten hergestellt werden können. Durch Versuche wurde gefunden, dass insbesondere bei der Wahl des Cokatalysatorsystems die Komponente (A) einen entscheidenden Einfluss sowohl auf das Molekulargewicht als auch auf die Zusammensetzung des erhaltenen Polymers hat.

In diesem Zusammenhang hat es sich gezeigt, dass die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Cokatalysatorsystemen ausgewählt aus der Gruppe

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,
[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium
[4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium
[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium
[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium
5 [4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium
[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,
10 [2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,
[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,
15 [2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,
[2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
20 [2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
25 [8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,
30 [3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,
35 [3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,

[2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,
5 [2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
10 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
15 [8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium und
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium

zu Co- oder Terpolymeren mit besonders günstigen Eigenschaften führen.

Hierunter haben sich wiederum die Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

20 [2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
25 als besonders geeignet als Komponenten in Koordinationskatalysatoren für die Copolymerisation von Olefinen erwiesen. Insbesondere [2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium, [3 -
(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium und
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium führen in Polymerisationsreaktionen zu einem erhöhten Einbau von Propen im Polymermolekül. Einen entsprechender Effekt wird in der Copolymerisation von Ethen und Hexen durch [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium bewirkt.
30
35 Zur Terpolymerisation von Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen hat sich

5 [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium als besonders geeignet als Komponente (A) in den erfindungsgemäßen Koordinationskatalysatoren erwiesen. Durch Verwendung eines solchen Katalysatorsystems konnten überraschenderweise Terpolymere erhalten werden, die mit bisher bekannten Katalysatorsystemen nicht herstellbar waren.

10 Die in den Beispielabbildungen 1 - 3 dargestellten Tabellen zeigen die Ergebnisse ausgewählter Co- bzw. Terpolymerisationsversuche.

15 10 Es sind die ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmten Propen- bzw. ENB-Einbauraten dargestellt, die bei einem gewählten Co- bzw. Terpolymerisationsansatz in Abhängigkeit des verwendeten Aluminium-Alkyls in Kombination mit auf Magnesiumdichlorid geträgerem Titanetetrachlorid erreicht worden sind. Die Polymerisationen wurden dabei so durchgeführt, wie es bereits oben unter „Durchführung der Co- und Terpolymerisation“ und „Polymerisationsbedingung“ beschrieben ist.

20 25 Während der Durchführung der Polymerisationen wurden zwei verschiedene Polymerfraktionen erhalten, die durch die weitere Aufarbeitung voneinander getrennt werden können und separat analysiert werden können. Wie auch in den Abbildungen wiedergegeben, werden daher in den meisten Fällen zwei verschiedene Datensätze für einen Polymerisationsansatz erhalten.

25 30 In den Abbildungen sind des weiteren die thermischen Eigenschaften der Polymere in Form von Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen angegeben. Im Fall der Polymere mit besonders interessanten Zusammensetzungen ist zusätzlich die molare Masse mit angegeben, um zu verdeutlichen, dass die Polymercharakteristika den technischen Anforderungen entsprechen.

35 Um die verschiedenen Aluminium-Alkyle hinsichtlich der Produktivität vergleichen zu können, sind in den Abbildungen die Werte der erzielten Polymerisationsaktivitäten vergleichend dargestellt.

Die in den Abbildungen dargestellten Ergebnisse wurden unter den folgenden Bedingungen erzielt:

Ethen/Propen-Copolymerisation bei $T_p = 30^\circ\text{C}$, E/P= 0,4/0,6

5	Monomer-Gesamtkonzentration:	2 mol/l
	TiCl ₄ /MgCl ₂ -Konzentration:	5·10 ⁻⁵ mol
	Aluminium-Alkyl-Konzentration:	5·10 ⁻⁴ mol
	Al/Ti-Verhältnis:	10
10	Polymerisationszeit:	60 min

Ethen/Propen-Copolymerisation bei $T_p = 60^\circ\text{C}$

15	Monomer-Gesamtkonzentration:	1 mol/l
	TiCl ₄ /MgCl ₂ -Konzentration:	1,25-2,5·10 ⁻⁵ mol
	Aluminium-Alkyl-Konzentration:	1,25-2,5·10 ⁻⁴ mol
	Al/Ti-Verhältnis:	10
	Polymerisationszeit:	60 min

20

Ethen/Propen/ENB-Terpolymerisation bei $T_p = 60^\circ\text{C}$, E/P/ENB= 0,3/0,6/0,1

25	Monomer-Gesamtkonzentration:	0,6 mol/l
	TiCl ₄ /MgCl ₂ -Konzentration:	2,5·10 ⁻⁵ mol
	Aluminium-Alkyl-Konzentration:	2,5·10 ⁻⁴ mol
	Al/Ti-Verhältnis:	10
30	Polymerisationszeit:	60 min

35 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht

geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

5

Beispiele

Durchführung der Co- und Terpolymerisation

10 Die Polymerisationen wurden halbkontinuierlich in einem 1-l-Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Zunächst wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft, wobei ein aufgegebener Argondruck von 4 bar mehrere Minuten konstant bleiben mußte. Dann wurde eine Stunde unter Ölpumpenvakuum aufgeheizt. Dabei wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 95 °C gebracht. Anschließend wurde der Reaktor auf die gewünschte Polymerisationstemperatur gebracht und dann beschickt. Die Temperatur wurde während der Reaktion mit einer Genauigkeit von ± 1 °C eingehalten. Für die Lösungspolymerisationen wurden im Argongegenstrom zunächst die gewählte Mengen an Toluol (400 ml) und $TiCl_4/MgCl_2$ -Suspension vorgelegt und dann gegebenenfalls die jeweils benötigte Menge des flüssigen Monomers (ENB) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung erst mit Propen und dann mit Ethen gesättigt. Nach beendeter Sättigung wurde die Polymerisation durch Einspritzen der Aluminiumalkyl-Lösung mittels einer Hamilton-Spritze gestartet. Während der Reaktion wurde Ethen nachdosiert, so dass der Gesamtdruck während der Reaktion konstant blieb. Da sich die Monomerzusammensetzung des Ansatzes im Falle der Co- und Terpolymerisationen laufend ändert, wurden die Reaktionen so früh abgebrochen, dass der Umsatz der nicht nachdosierten Komponenten jeweils 5-10 % nicht überstieg. Die Reaktion wurde beendet, indem der Katalysator durch das Einspritzen von 5 ml Ethanol, welches zur Stabilisierung der Doppelbindungen im Polymer mit 2,6-Di-^{tert}butyl-*p*-kresol gesättigt war, zerstört wurde. Die gasförmigen Monomere wurden vorsichtig in den Abzug entlassen. Im Falle der Ethen/Propen-Homo- und Copolymerisationen wurden die Reaktionen durch Zugabe von Ethanol beendet. Für die Polymerisationen, bei denen das kinetische Profil der

Reaktion erfasst werden sollte, wurde der Verlauf der Ethen-Nachdosierung mit Hilfe eines 4-Kanal Flow-Computers RS232 der Firma Westphal Mess- und Regeltechnik und eines mass-flow-contollers 5850 TR der Firma Brooks erfasst.

5

Co- und Terpolymeraufarbeitung

Toluol-unlösliche Polymere

10 Die Toluol-unlöslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und über Nacht in ca. 300 ml einer Waschlösung aus demineralisiertem Wasser, Ethanol und konzentrierter Salzsäure (7:2:1) gerührt. Anschließend wurde filtriert und die Polymere erst mit einer halbgesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und danach mehrfach mit demineralisiertem Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wurde dann bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum bei 60 °C getrocknet.

15

Toluol-lösliche Polymere

20 Die Toluol-löslichen Polymere wurden aus dem Reaktor entfernt und ebenfalls mit der oben erwähnten Waschlösung über Nacht gerührt. Die toluolische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und dreimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Toluol und eventuelle Rückstände flüssigen Monomers wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Abschließend erfolgte auch hier die Trocknung bei 40-60 °C im Ölpumpenvakuum.

25

Polymerisationsbedingungen

30 Lösungsmittel: Toluol
TiCl₄/MgCl₂-Suspension: 0.05 M in Toluol ($c_{\text{Kat}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ mol - $5 \cdot 10^{-5}$ mol)
Aluminium-Organyl: Lösungen in Toluol (0.25 M)
 $T_P = 30$ oder 60 °C

35 Al / Ti-Verhältnis = 10 oder 20

- 24 -

Ergebnisse durchgeführter Versuche sind in den Abbildungen 1 bis 3
wiedergegeben.

5

10

15

20

25

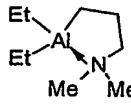
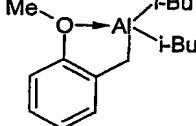
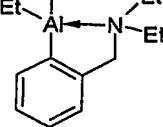
30

35

Beispiel 1: Ethen/Propen/Copolymerisation

$T_p = 30^\circ\text{C}$, Ethen/Propen = 0.4/0.6.

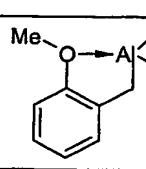
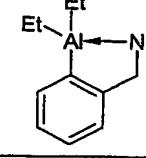
Aktivität in $[\text{kg}/(\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol/l})]$.

		Phase	mol% Propen	T_m [°C]	T_g [°C]	Aktivität
a)		kristallin	10	123	-	630
		amorph	45	-	-50	100
b)		kristallin	5	120	-	170
		amorph	37	-	-65	40
c)		kristallin	10	123	-	350
		kristallin	7	122	-	55
d)	AlEt_3	amorph	37	-	-68	110

25 Zu Beispiel a) befinden sich im Anhang (Fig. 1) ^{13}C -NMR-Spektren der Ethen-Propen-Copolymere mit unterschiedlichem Einbau an Propen, erhalten mit dem Cokatalysator [3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium.

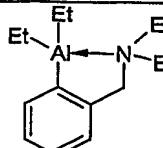
- 26 -

Beispiel 2: Ethen/Propen/Copolymerisation $T_p = 60^\circ\text{C}$, Ethen/Propen = 0.4/0.6.Aktivität in [kg/(mol_{Ti} * h * mol/l)].

		Phase	mol% Propen	T _m [°C]	T _g [°C]	M _μ [g/mol]	Akti- vität
a)		kristallin	4	117	-	1.200.000	400
		amorph	32	-	-69	130.000	80
b)		kristallin	13	102	-	410.000	300
		amorph	36	-	-51	160.000	280
c)	AlEt ₃	kristallin	3	108	-	1.100.000	75
		kristallin	23	65	-	54.000	20

20

Ethen/Propen = 0.1/0.9.

		Phase	mol% Propen	T _g [°C]	M _μ [g/mol]	Aktivität
d)		amorph	50	-44	110.000	950

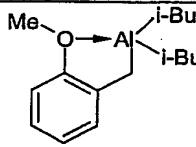
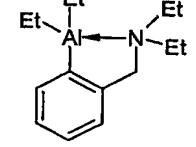
30

35

Beispiel 3: Ethen/Propen/Ethylidennorbornen-Terpolymerisation

$T_p = 60^\circ\text{C}$, Ethen/Propen/Ethylidennorbornen = 0.3/0.6/0.1.

Aktivität in [kg/(mol_{Ti} * h * mol/l)].

		Phase	T_m [°C]	T_g [°C]	M_μ [g/mol]	Akti- vität	
5	a)		kristallin	116	-	-	65
10	b)		kristallin	93	-	-	80
15			amorph	-	-53	100.000	55
20	c)	AlEt_3	kristallin	122	-	-	55

Die Zusammensetzung der amorphen Phase des Terpolymers erhalten mit dem Cokatalysator [2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium beträgt $x_{\text{Ethen}} = 75$, $x_{\text{Propen}} = 20$, $x_{\text{Ethylidennorbornen}} = 5$.

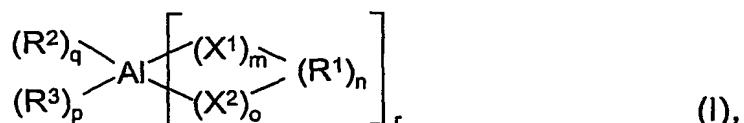
25

30

35

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Co- oder Terpolymeren aus Olefinen,
 dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der allgemeinen For-
 5 mel (I)



10

worin

15 X^1 NR, PR, O oder S, gegebenenfalls komplex-gebunden an
 Aluminium

20 X^2 NRR', PRR', OR, SR, komplex-gebunden an Aluminium

25 R^1 lineares oder verzweigtes Alkylen, Cycloalkyliden, Alkenylen,
 Arylen, Silylen, die Heteroatome wie N, P, O, S, F oder X^1
 oder X^2 enthalten können, gegebenenfalls komplex-
 gebunden an Aluminium

30 R^2, R^3 unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl,
 Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Silyl, H, F, Cl, Br, I oder X^2 ,
 die seinerseits teilweise fluoriert oder perfluoriert sein kön-
 nen

35 R, R' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes Alkyl,
 Cycloalkyl, Alkenyl, Aryl, Alkinyl, Silyl oder H, die seinerseits
 teilweise fluoriert oder perfluoriert sein können

m 0, 1

35 n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; wenn $n > 1$ kann R^1 unabhängig voneinan-
 der unterschiedliche Bedeutungen annehmen

o 0, 1

p, q 0, 1, 2

5 r 3 - p - q

bedeuten, als Komponenten bzw. Cokatalysatoren (A) in Koordinations-Katalysatorsystemen verwendet werden, wobei letztere wiederum aus (A), (B) einem Titan- oder Vanadium-haltigen Mischkatalysator und gegebenenfalls (C) einem Träger auf der Basis von $MgCl_2$ oder SiO_2 oder SiO_2 in Kombination mit $MgCl_2$ bestehen.

2. Verfahren gemäß Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsreaktionen als

15 Masse- oder Substanzpolymerisationen, worin Monomere als Lösungsmittel verwendet werden, Lösungspolymerisationen in einem geeigneten Lösungsmittel, Suspensionspolymerisationen in einem geeigneten inaktiven Lösungsmittel oder als Gasphasenpolymerisationen durchgeführt werden.

20

3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (A), (B) und gegebenenfalls (C) zur Konfektionierung des Koordinations-Katalysatorsystemen vor ihrem Einsatz in der Polymerisationsreaktion in einem

25 inerten Kohlenwasserstoff wie Propan, Butan, Pentan, Hexan, Octan, Decan, cyclischen Kohlenwasserstoff wie Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol oder Xylol, einem Halogenkohlenwasserstoff wie Ethylenchlorid, Chlorbenzol oder Dichlormethan

30 oder deren Gemische als Lösungsmittel gelöst oder suspendiert werden.

35

4. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisationsreaktion als Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wobei ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol, Xylol oder

5 Ethylbenzol, oder ein cyclische Kohlenwasserstoff wie Cyclopentan oder Methylcyclohexan oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan, oder Octan, oder ein Halogenkohlenwas-
10 serstoffe wie Chloroform oder Dichlormethan oder deren Gemische oder ein Monomer als Lösungsmittel eingesetzt werden.

15

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, da-
durch gekennzeichnet, dass die Co- oder Terpolymerisation bei ei-
ner Temperatur im Bereich von –20 bis 120°C bei einem Druck im
Bereich von Normaldruck bis 6 bar durchgeführt wird.
- 10 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, dass die Co- oder Terpolymerisation bei ei-
ner Temperatur im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, dass als Olefine mindestens zwei olefinisch
20 ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe Ethy-
len, C₃- bis C₁₂-Alk-1-ene wie Propen, 1-Buten, iso-Buten, 1-Penten,
4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen,
1-Undecen, 1-Dodecen, ferner Styrol, α -Methylstyrol, Cycloolefine
25 wie Cyclopenten, Norbornen, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien,
Ethylidennorbornen oder Norbornadien verwendet werden.
- 30 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, dass als Olefine mindestens zwei olefinisch
ungesättigte Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe Ethy-
len, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Norbornen, Butadien und
Ethylidennorbornen verwendet werden.
- 35 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, da-
durch gekennzeichnet, dass als Olefine für die Copolymerisation
Ethen und Propen oder Ethen und Hexen oder Ethen und Okten
verwendet werden.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine für die Terpolymerisation Ethen, Propen und Ethylidennorbornen verwendet werden.

5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]diethylaluminium,

[3-(Diethylamino)propyl]dibutylaluminium,

[4-(Dimethylamino)butyl]dimethylaluminium

[4-(Dimethylamino)butyl]diethylaluminium

[4-(Dimethylamino)butyl]dibutylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dimethylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]diethylaluminium

[4-(Diethylamino)butyl]dibutylaluminium

[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Diethylamino)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Diethylamino)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylamino)benzyl]dibutylaluminium,

[2-(Diethylamino)benzyl]dimethylaluminium,

[2-(Diethylamino)benzyl]diethylaluminium,

[2-(Diethylamino)benzyl]dibutylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Dimethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,

35

[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]diethylaluminium,
[8-(Dimethylamino)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
5 [3-(Methoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Methoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Ethoxy)propyl]diethylaluminium,
10 [3-(Ethoxy)propyl]dibutylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dimethylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]diethylaluminium,
[3-(Butoxy)propyl]dibutylaluminium,
15 [2-(Methoxy)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]diethylaluminium,
[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
20 [2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dimethylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]diethylaluminium,
[2-(Methoxymethyl)phen-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Methoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium,
25 [8-(Methoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dimethylaluminium,
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]diethylaluminium und
[8-(Ethoxy)naphth-1-yl]dibutylaluminium
als Komponenten bzw. Cokatalysatoren in Koordinations-
30 katalysatorsystemen verwendet werden.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

35 [2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium,

[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen für die Co-
und Terpolymerisation von Olefinen verwendet werden.

5

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe

10

[2-(Methoxy)benzyl]dibutylaluminium,
[3-(Dimethylamino)propyl]diethylaluminium und
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen für die Copolymerisation von Ethen mit Propen verwendet werden.

15

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
[3-(Dimethylamino)propyl]dimethylaluminium
als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen zur Copolymerisation von Ethen mit Hexen verwendet werden.

20

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
[2-(Diethylaminomethyl)phen-1-yl]diethylaluminium
als Komponente in Koordinationskatalysatoren zur Terpolymerisation von Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen verwendet wird.

25

16. Ethylen/Propen-Copolymer mit einer Molmasse im Bereich von 50 000 bis 1 500 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

30

17. Ethylen/Propen-Copolymer gemäß Anspruch 16, mit einem molaren Ethylen/Propen-Verhältnis von 1 : 99 bis 99 : 1.

35

18. Ethylen/Propen-Copolymer mit einem molaren Ethylen/Propen-Verhältnis von 50 : 50 und einer Molmasse im Bereich von 100 000

bis 200 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

5 19. Ethylen/Propen/Ethylidennorbonen-Terpolymer mit einem Ethylen/Propen/Ethylidennorbonen-Verhältnis von $x_{\text{Ethylen}}: 0.5 - 0.9$, $x_{\text{Propen}}: 0.05 - 0.3$, $x_{\text{Ethylidennorbornen}}: 0.05 - 0.2$ mol, einer Molmasse im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

10 20. Ethylen/Propen/Ethylidennorbonen-Terpolymer mit einem Ethylen/Propen/Ethylidennorbonen-Verhältnis von $x_{\text{Ethylen}}: 0.75$, $x_{\text{Propen}}: 0.2$, $x_{\text{Ethylidennorbornen}}: 0.05$ mol, einer Molmasse von 100.000 g/mol und einem Glasübergangspunkt von $T_g = -53^{\circ}\text{C}$, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 14.

15

20

25

30

35

1 / 1

FIG. 1

